Autoxydationserscheinungen bei Derivaten des Indens.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

Von

Ernst Milz

aus Hönningen a. Rh.

BONN 1937

L. Neuendorff, Bonn, Kaiserstr. 42

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. P. Pfeiffer.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter!

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrteu Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. Paul Pfeiffer, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die stets bereite Unterstützung und die wertvollen Anregungen, die er mir im Laufe dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil.

A. Verbindungen aus 3-Phenylindanon(1) 7
B. Verbindungen aus Indanon(1) 15

Praktischer Teil.

Seite

A. Verbindungen aus 3-Phenylindanon(1).

I. 3-Phenylindanon(1) 28
II. 3-Phenylindandion-2-dimethylaminoanil und seine Umwandlungsprodukte 29
1. 3-Phenylindandion-2-dimethylaminoanil 29
2. Orangefarbenes Autoxydationsprodukt des Anils 29
3. Gelbes Aminoxyd des orangefarbenen Autoxydationsproduktes 30
a) Reduktionsversuche 30
b) Verhalten gegen Hydroxylamin und Semicarbazid 31
c) Prüfung auf Aminoxydcharakter 32
d) Abbau mit konz. Schwefelsäure 32
4. 3-Phenyl-2-dimethylaminophenylisoindolinon 32
a) Darstellung durch Spaltung des orangefarbenen Autoxydationsproduktes 32
b) Darstellung durch Kondensation von Phenylphtalid mit n-Dimethyl-p-phenylendiamin 33
c) Darstellung durch Kondensation von Benzophenon-o-carbonsäure mit n-Dimethyl-p-phenylendiamin . 33
5. 3-Phenyl-2-dimethylaminophenylisoindolinon-oxyd . . . 34
a) Darstellung 34
b) Reduktionsversuche 35
c) Verhalten gegen Hydroxylamin und Semicarbazid 35
d) Prüfung auf aktiven Wasserstoff 36
e) Prüfung auf Aminoxycharakter 36
6. 3-Phenyl-2-monomethylaminophenylisoindolinon und sein Acetylderivat 38
a) Darstellung durch Spaltung mit Kalilauge 38
b) Darstellung durch Spaltung mit einem Säuregemisch 38

Seite

B. Verbindungen aus Indanon(1) und Nitrosokörpern

I. Indanon(1) 40

II. Anilreihe 41

1. Indantrion-2.3-dianil-n-monoxyd 41
2. 1.2-Indenophenazin-3-on-anil-n-oxyd 41
3. 1.2-Indenophenazin-3-on 42
4. Synthese des 1.2-Indenophenazin-3-anil-n-oxyds 43

III. Dimethylaminoanilreihe 43

1. Indantrion-2.3-di-(dimethylaminoanil)-n-monoxyd 43
2. 1.2-Indenophenazin-3-dimethylaminoanil-n-oxyd 44
3. 1.2-Indenophenazin-3-on 45
4. Verbindung $C_{34}H_{30}O_3N_4$ 45

IV Methoxyanilreihe 46

1. Verbindung $C_{33}H_{34}O_5N_2$ 47
2. Nebenprodukte 48
3. 4.4'Dimethoxyazobenzol 48
4. 4.4'-Dimethoxyazoxybenzol 49

C. Verbindungen aus Indanon(1) und Aldehyden

I. Verbindungen der Benzalindanonreihe 50

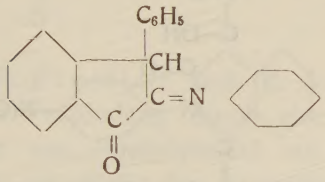
1. Benzal-indanon 50
2. o-Methoxybenzal-indanon und sein Perchlorat 50
3. m-Methoxybenzal-indanon und sein Perchlorat 51
4. p-Methoxybenzal-indanon und sein Perchlorat 52
5. p-Dimethylaminobenzal-indanon 53
   a) Farbloses Perchlorat 53
   b) Violettes Perchlorat 54
6. Halochromie der Kondensationsprodukte 54

Theoretischer Teil.

A. Verbindungen aus 3-Phenylindanon (1).

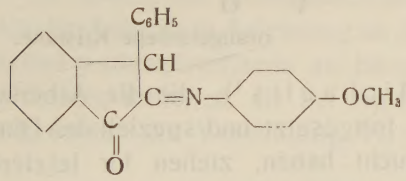
Vor einiger Zeit berichteten P. Pfeiffer und H. de Waal[1]) über Autoxydationserscheinungen in der Indenreihe.

Bei der Kondensation von 3-Phenylindanon(1) mit Nitrosokörpern erhält man folgende Azomethine:



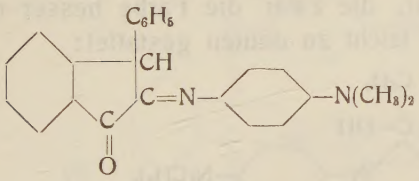
I

tiefblauviolette Kristalle;
Halochromie: gelborange.



II

blauviolette Nadeln;
Halochromie: grün.



III

tiefblauviolette Nadeln;
Halochromie: gelbgrün.

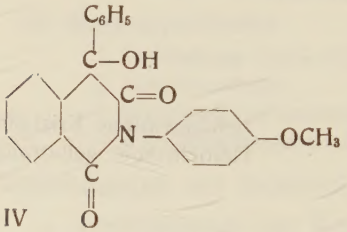
P. Pfeiffer und H. de Waal haben nun gezeigt, daß zwar das einfachste Azomethin durchaus luftbeständig ist, daß aber die Azomethine II und III durch den Luftsauerstoff spielend leicht oxydiert werden, also autoxydabel sind.

[1]) P. Pfeiffer und H. de Waal, A. 520, 185 (1935).

Um das Anil I zu oxydieren, muß man es in alkoholischer Lösung mit Perhydrol kochen; es wird ein Sauerstoffatom aufgenommen, der Ring erweitert sich zu einem Laktonring.

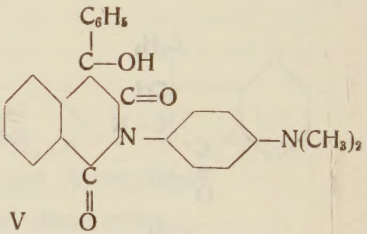
Das Azomethin II und noch leichter das Azomethin III werden in alkoholischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome oxydiert. Der carbocyklische Fünferring wird gleichfalls zu einem heterocyklischen Sechserring erweitert; es entstehen zwei sich entsprechende Derivate des Isochinolins.

P. Pfeiffer und H. de Waal nehmen auf Grund von Abbauversuchen folgende Formeln für die beiden Autoxydationsprodukte an:



IV

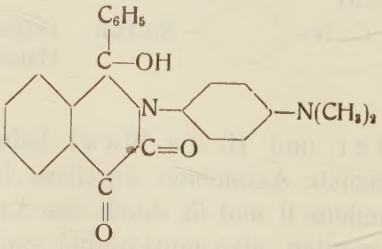
gelbe Kristalle.



V

orangefarbene Kristalle.

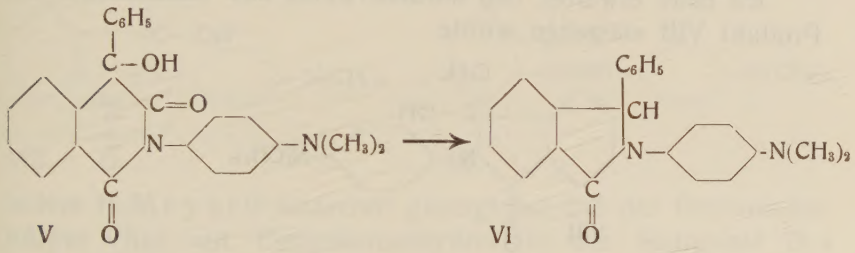
Schönberg und Michaelis[1]), die die Arbeiten von Pfeiffer und de Waal fortgesetzt und speziell den Dimethylaminokörper näher untersucht haben, ziehen für letzteren die folgende Schreibweise vor, die zwar die Farbe besser erklärt, aber den Abbau nicht so leicht zu deuten gestattet:



[1]) Naturw. 24, 39, 620.

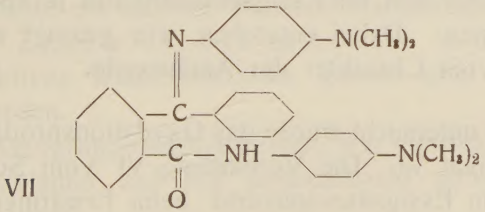
Jedenfalls ist nach beiden Ansichten das Autoxydationsprodukt ein Isochinolinderivat.

Das orangefarbene Autoxydationsprodukt V spaltet durch die Einwirkung von Kalilauge oder Schwefelsäure Kohlendioxyd ab und geht in das 3-Phenyl-2-dimethylaminophenyl-isoindolinon VI über:



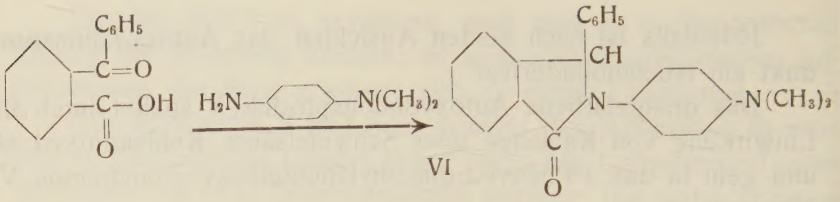
P. Pfeiffer und H. de Waal haben die Konstitution dieser Verbindung durch eine Synthese bewiesen: Durch Erhitzen von Phenylphtalid mit n-Dimethyl-p-phenylendiamin erhielten sie direkt das Isoindolinonderivat VI.

Als die Autoren in Anlehnung an die Arbeiten von H. Meyer[1]) n-Dimethyl-p-phenylendiamin auf Benzophenon-o-carbonsäure einwirken ließen, erhielten sie bei Anwendung des mol. Verh. 4 : 1 wider Erwarten die Verbindung VII:



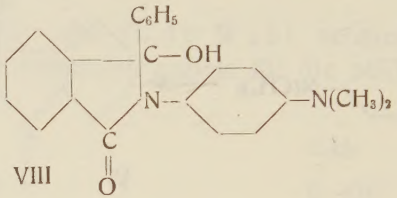
Wie ich nun gefunden habe, geben die genannten Komponenten, wenn man sie im mol. Verh. 1 : 1 miteinander kondensiert, das obige Isoindolinonderivat VI:

[1]) M. 28, 1211 (1907) und 30, 481 (1909).



VI

Ich hatte erwartet, daß normalerweise das sauerstoffreichere Produkt VIII entstehen würde:



VIII

Es muß daher die Kondensationsreaktion mit einer Reduktion verbunden sein.

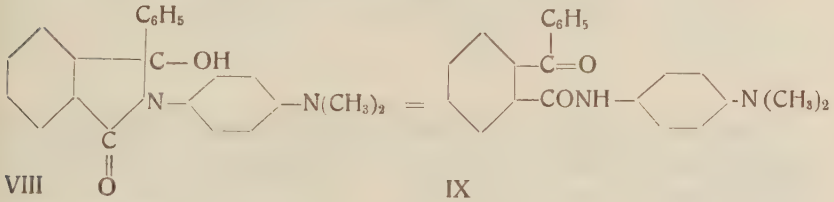
Man kann also die Verbindung VI entweder durch Kondensation von Phenylphtalid mit Dimethyl-p-phenylendiamin, aber auch durch Einwirkung von Benzophenoncarbonsäure auf das gleiche Amin erhalten. Die Ausbeuten sind etwa dieselben.

Das orangefarbene Autoxydationsprodukt V und das farblose Isoindolinonderivat VI haben nun die gemeinsame Eigenschaft, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid je ein Sauerstoffatom aufzunehmen. Dabei entstehen, wie gezeigt werden soll, Verbindungen vom Charakter der Aminoxyde.

Eingehend untersucht wurde das Oxydationsprodukt aus dem Isoindolinonderivat VI. Die Verbindung VI vom Schmelzpunkt 271° löst sich in Essigsäureanhydrid beim Erwärmen allmählich auf. Beim Aufarbeiten der Lösung erhält man eine farblose Substanz, die bei 198° schmilzt und ein Sauerstoffatom mehr enthält als die Ausgangsverbindung, also der empirischen Formel $C_{22}H_{20}O_2N_2$ entspricht.

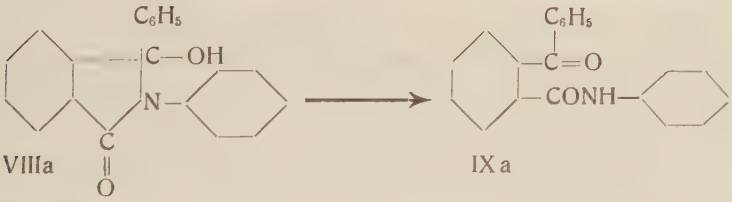
Diese Oxydation kann nun entweder am Ring-Kohlenstoffatom des Fünferringes stattfinden oder aber am Amin-Stickstoff unter Herausbildung eines Aminoxyds.

Falls die erstere Annahme zutrifft, würde ein Oxykörper VIII oder dessen Umlagerungsprodukt IX vorliegen:



VIII IX

indem H. Meyer[1]) seinerzeit gezeigt hat, daß der Oxyisoindolkörper VIIIa mit Essigsäureanhydrid in das Säureamid IX a übergeht.



VIIIa IX a

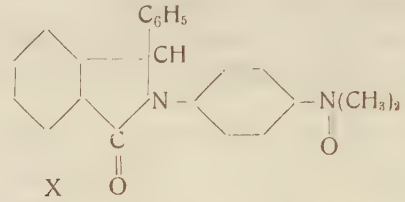
Nach den Formeln VIII und IX für unser Autoxydationsprodukt würde ein aktives Wasserstoffatom vorhanden sein, daß sich nach Zerewitinoff nachweisen lassen müßte. Ein solches aktives Wasserstoffatom konnte aber nicht nachgewiesen werden.

Eine Ketogruppe nachzuweisen, war gleichfalls nicht möglich; mit Hydroxylamin und mit Semicarbazid entstehen keine Reaktionsprodukte.

Diese Untersuchungen geben also keine Stütze für die Annahme, daß das Autoxydationsprodukt des Isoindolinonderivates VI eine Hydroxylgruppe (VIII) bzw. eine Ketogruppe (IX) ent-

[1]) M. 28, 1211 (1907) und 30, 481 (1909).

hält. Damit rückt die Auffassung in den Vordergrund, daß ein Aminoxyd der Form.l X vorliegt:



Mit dieser Auffassung steht in guter Übereinstimmung, daß Dimethylanilin beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid an der Luft Dimethylanilinoxyd [1]) bildet:

Wir prüften nun das Autoxydationsprodukt X auf seinen Aminoxydcharakter mit Diphenylamin-Schwefelsäure. Es löst sich in Diphenylamin-Schwefelsäure zuerst mit gelber Farbe auf. Beim Erwärmen vertieft sich die Farbe. Die Lösung wird bei etwa 120° gelbgrün, bei 160° grünblau und ist bei 170° rein blau gefärbt. Bei einem Kontrollversuch zeigte es sich, daß sich Diphenylamin-Schwefelsäure ohne Zusatz des Autoxydationsproduktes erst bei 170° verfärbt und dann bei 180° eine blaue Farbe annimmt; jedenfalls erfolgt also die Bildung des Farbstoffes bei Gegenwart des Autoxydationsproduktes leichter als bei Abwesenheit desselben.

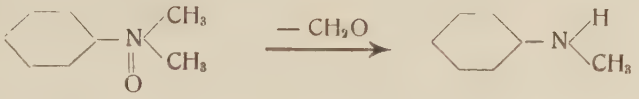
Dimethylanilinoxyd, das nach einem eigenen Verfahren hergestellt wurde, gibt mit Diphenylamin-Schwefelsäure augenblicklich eine blaue Lösung.

Der eigentliche Beweis für das Vorliegen eines Aminoxyds im Autoxydationsprodukt liegt im Folgenden:

Bamberger [2]), der die Eigenschaften des Dimethyl-

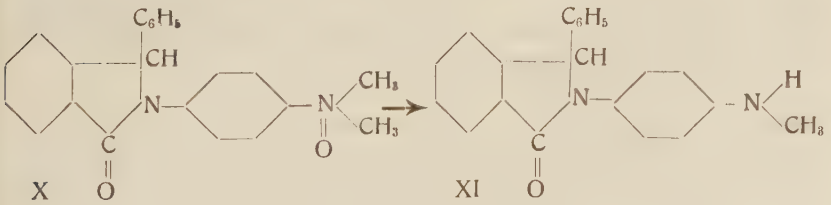
[1]) C. 1911, I, 879.
[2]) B. 34, 12 (1901).

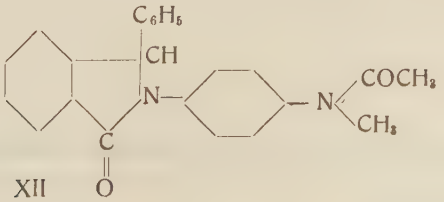
anilinoxyds eingehend erforscht hat, gibt an, daß sich die Base beim Erwärmen unter gewissen Bedingungen in der Weise zersetzt, daß sich der Sauerstoff nicht als solcher, sondern in Form von Formaldehyd ausscheidet, so daß Monomethylanilin gebildet wird:



Die Reaktion ist analog dem Zerfall des Trimethylaminoxyds in Dimethylamin und Formaldehyd und veranlaßte Bamberger zu der Auffassung, daß beim Methylviolettprozeß Dimethylanilinoxyd als Zwischenstufe auftritt und daß sein intermediärer Zerfall in Monomethylanilin und Formaldehyd geeignet ist, eine Lücke in der Reihenfolge der Einzelphasen dieser Farbstoffsynthese auszufüllen.

Wir haben nun eine analoge Spaltung bei dem Autoxydationsprodukt X erreicht. Durch Abbau mit Kalilauge oder mit einem Lösungsgemisch von gleichen Teilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser erhielten wir den Monomethylaminokörper XI; er bildet farblose Kristalle, die bei 178° schmelzen:

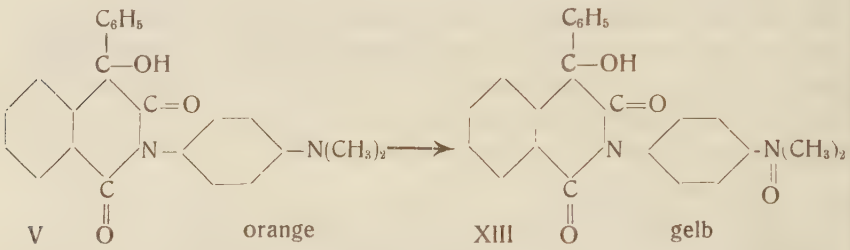




Durch Darstellung des Acetylderivates XII konnten wir das Vorliegen eines sekundären Amins bestätigen.

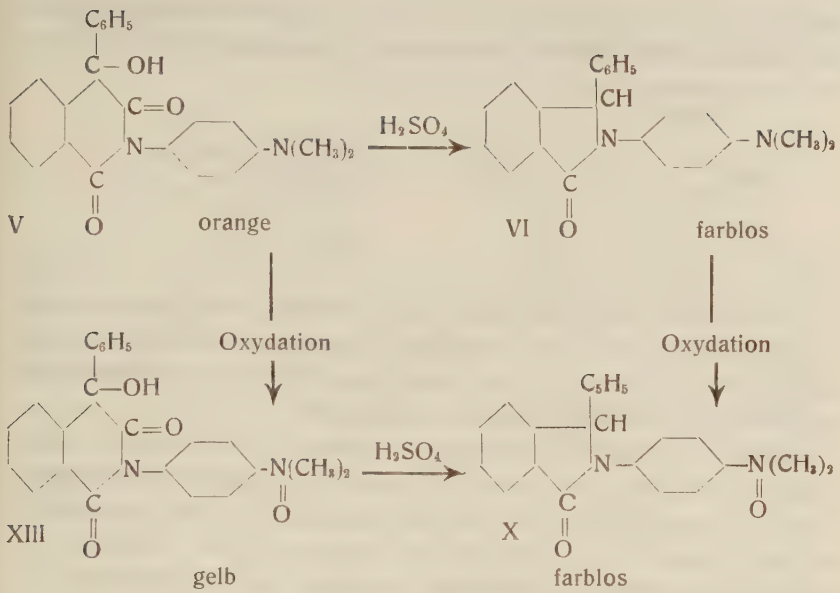
Damit ist also gezeigt, daß das beim Behandeln des Isoindolinonderivates VI mit Essigsäureanhydrid entstandene Autoxydationsprodukt ein Aminoxyd der Formel X ist [1]).

Wie schon weiter oben erwähnt worden ist, gibt das orangefarbene Isochinolinderivat V beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein gelbes Autoxydationsprodukt, welches wir nach Aufklärung der Vorgänge in der Isoindolreihe ebenfalls als ein Aminoxyd auffassen müssen, entsprechend der Formel XIII:



Diese Annahme über die Konstitution der gelben Verbindung erhält durch die Tatsache eine erhebliche Stütze, daß sie sich durch Spaltung mit Schwefelsäure in das Aminoxyd der Indolreihe überführen läßt, in Analogie mit dem weiter oben beschriebenen Übergang des orangefarbenen Isochinolinderivats V in das farblose Isoindolderivat VI:

[1]) Bemerkenswerterweise gelang es nicht, das Aminoxyd mit Schwefeldioxyd oder mit Zink und Salzsäure zu reduzieren; es ist also außerordentlich stabil gebaut.



Der Aminoxycharakter der Verbindung XIII kommt dadurch schön zum Ausdruck, daß sie sich in Diphenylamin-Schwefelsäure zwar zunächst gelb auflöst, daß sich aber die Lösung in wenigen Minuten bei gew. Temperatur über grün schön blau färbt.

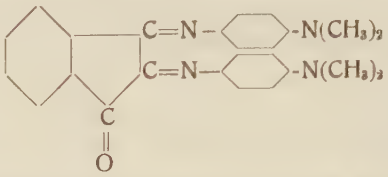
B. Verbindungen aus Indanon(1).

Nach diesen Ermittlungen über die Autoxydationsprodukte in der Phenylindanonreihe bin ich zu einer vergleichenden Untersuchung der Derivate des Grundkörpers, des Indanons (1), übergegangen. Indanon wurde mit Aldehyden und mit Nitrosokörpern kondensiert.

Ruhemann[1]) hat bereits vor längerer Zeit die Kondensation von Indanon mit Nitrosodimethylanilin untersucht. Er gibt dem Hauptprodukt der Reaktion die empirische Formel $C_{25}H_{26}O_2N_4$

[1]) Soc. 97, 1447 (1910).

und faßt es als Hydrat des normalen Kondensationsproduktes von Indanon mit Nitrosodimethylanilin im molekularen Verhältnis 1:2 auf, entsprechend der Formel XIV:

XIV 

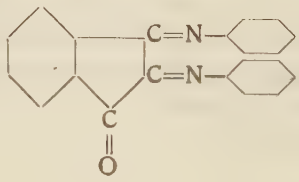
· H_2O

Der Autor nimmt weiterhin an, daß das von ihm aufgefundene Nebenprodukt das einfache Kondensationsprodukt ohne angelagertes Wasser ist, fügt aber hinzu, daß diese Verbindung den Analysenwerten nach nicht rein vorlag.

Meine eigenen Untersuchungen befassen sich mit der Kondensation des Indanons mit den Nitrosokörpern: Nitrosobenzol, p-Nitrosodimethylanilin und p-Nitrosoanisol. Vorweggenommen sei hier schon der Befund, daß die Ruhemannsche Formulierung des Kondensationsproduktes von Indanon und Nitrosodimethylanilin zu modifizieren ist. Die Verbindung enthält kein festgebundenes Wassermolekül; sie ist um zwei Wasserstoffatome ärmer als Ruhemann angibt, stellt also ein Oxydationsprodukt dar.

Verbindungen aus Indanon und Nitrosobenzol.

Man erhält bei der Kondensation von Indanon mit Nitrosobenzol die beste Ausbeute am Anilkörper, wenn man die Komponenten im molekularen Verhältnis 1 : 4 in Alkohol löst und wenige Tropfen 20%ige Kalilauge unter Kühlung zugibt. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methylalkohol scheiden sich rote Kristalle aus, die bei 165° schmelzen; die Schmelze schäumt grünblau auf. Die Analyse hat ergeben, daß dem Kondensationsprodukt nicht die erwartete Formel XV zukommt:

XV $C_{21}H_{14}ON_2$ = 

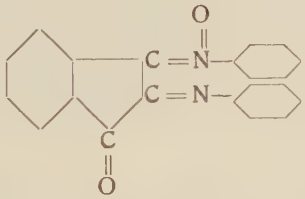
Wie die folgenden Zahlen zeigen, liegt entweder ein Hydrat oder ein Oxydationsprodukt der gesuchten Verbindung vor:

	% C	% H	% N
Gefunden:	77.07	4.28	8.67
Ber. $C_{21}H_{14}ON_2 + H_2O$	76.80	4.91	8.53
Ber. $C_{21}H_{14}ON_2 + O$	77.27	4.33	8.59

Die angeführten Daten lassen erkennen, daß die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis herrscht, wenn man dem Kondensationsprodukt die Formel $C_{21}H_{14}O_2N_2$ zuerteilt, also annimmt, daß während der Kondensation eine Autoxydation stattgefunden hat.

Eine Bestätigung dieser Ansicht ergeben die folgenden Versuche, die beweisen, daß ein Indantrion-2.3-dianil-n-monoxyd der Formel XVI vorliegt:

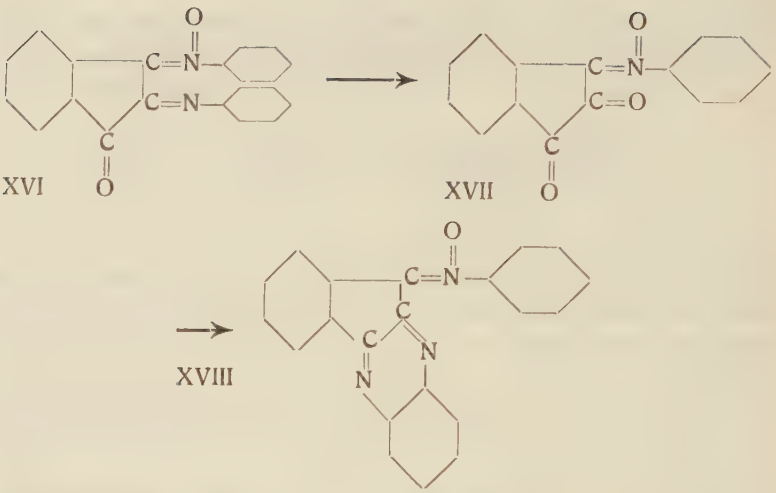
XVI



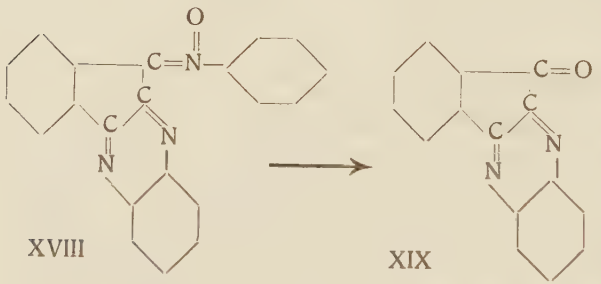
Mit dieser Formel stimmt zunächst der Verlauf der Reaktion des Anils mit o-Phenylendiamin gut überein.

Man löst die Verbindung XVI in Eisessig, gibt eine Spur konz. Schwefelsäure und dann einen Überschuß an o-Phenylendiamin hinzu. Es fällt sofort ein reichlicher, graugelber Niederschlag aus, der aus Methanol in sattgelbem Nädelchen kristallisiert, die bei 222—225° schmelzen.

Es kommt der neuen Verbindung die Formel XVIII zu; ihre Bildung wird durch das folgende Schema wiedergegeben:



Besonders wichtig ist nun die Tatsache, daß sich der Phenazinkörper mit Eisessig-Schwefelsäure so spalten läßt, daß der Phenazinring erhalten bleibt, die Nitrongruppe aber hydrolytisch abgespalten wird. Es resultiert die Verbindung XIX:



welche grüngelbe Nadeln bildet, die bei 219° schmelzen.

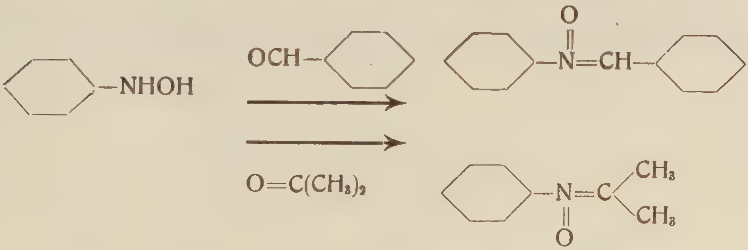
Ruhemann[1]) hat in seiner Arbeit über cyklische Di- und Triketone diese Verbindung schon einmal aus Indantrion und o-Phenylendiamin aufgebaut. Seine Angaben über die Eigenschaften des Phenazinkörpers stimmen mit den von mir gefun-

[1]) Soc. 97, 1445 (1910).

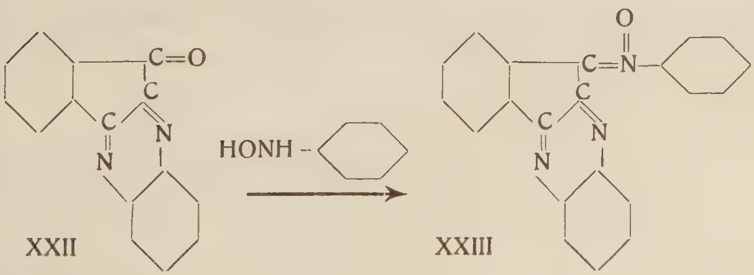
denen so ausgezeichnet überein, daß an der Identität beider Verbindungen nicht zu zweifeln ist.

Durch diese Reaktionsfolge wird vor allem bewiesen, daß sich der bei der ursprünglichen Kondensation aufgenommene Sauerstoff nicht am Ring, sondern am Stickstoff befinden muß; auch ist so gezeigt, daß es der Anilrest am Kohlenstoffatom 3 ist, welcher den Sauerstoff gebunden hat.

Es lag nun nahe zu versuchen, aus dem Phenazinkörper XIX den Aniloxydkörper XVIII synthetisch aufzubauen. Eine solche Synthese mußte sich eventuell in Analogie mit der Kondensation von Benzaldehyd bzw. Aceton mit Phenylhydroxylamin zu den Nitronen [1]) XX und XXI durchführen lassen:



In der Tat entstand durch Einwirkung von Phenylhydroxylaminhydrochlorid auf den Phenazinkörper XXII ein Nitron XXIII:



XXII XXIII

---

[1]) Die Bezeichnung Nitrone für Verbindungen des Typus $>\overset{V}{N}=O$ ist zuerst von P. Pfeiffer gegeben worden.
A. 411, 72 (1916) und B. 55, 3376 Anm. 2 (1922).

welches sich als vollständig identisch mit dem Einwirkungsprodukt von o-Phenylendiamin auf den Aniloxydkörper XVI erwies.

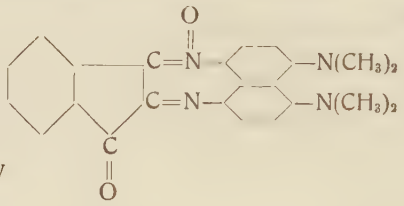
Verbindungen aus Indanon und Nitrosodimethylanilin.

Aus Indanon und Nitrosodimethylanilin erhält man, unter den gleichen Bedingungen wie bei der Kondensation von Indanon mit Nitrosobenzol, als Hauptprodukt eine Verbindung, die einen tiefgrünen Oberflächenglanz besitzt und beim Verreiben ein rotes Kristallpulver gibt. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 180° [1]) und gibt dabei einen blauen Schaum.

In geringer Ausbeute entsteht bei dieser Kondensation ein rotes Nebenprodukt, über das weiter unten berichtet werden soll.

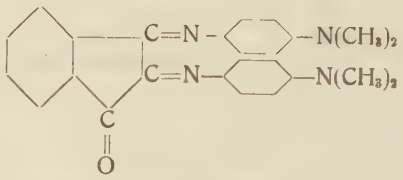
Dem Hauptprodukt der Reaktion kommt die empirische Formel $C_{25}H_{24}O_2N_4$ und die Konstitutionsformel XXIV zu:

XXIV



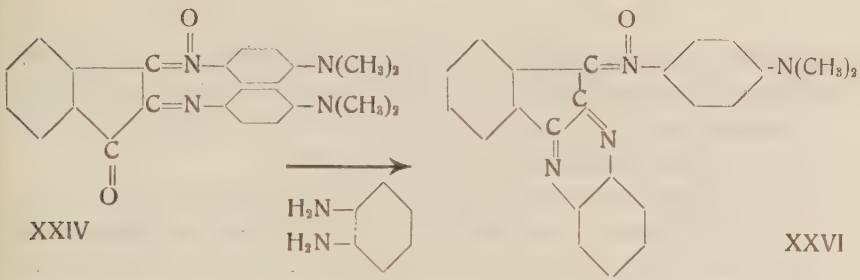
Schon die Analysenwerte zeigen, daß nicht etwa ein Hydrat der Formel $C_{25}H_{24}ON_4, H_2O$ vorliegt; der Wasserstoffgehalt müßte dann um etwa ein halb Prozent höher sein. Die Ruhemannsche Formel XXV für die vorliegende Verbindung ist also schon aus analytischen Gründen nicht aufrecht zu erhalten:

XXV $C_{25}H_{24}ON_4 . H_2O$ =



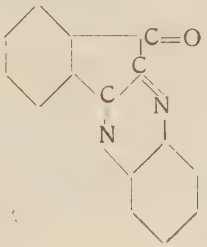
[1]) Ruhemann, Soc. 97, 1455 (1910), gibt den Schmp. bei 174° an.

Mit der neuen Formel stimmen auch die Umsatzreaktionen sehr gut überein. Durch Einwirkung von o-Phenylendiamin auf das Kondensationsprodukt XXIV entsteht der Phenazinkörper XXVI:



XXIV XXVI

der bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure in das gleiche 1.2-Indenophenazin-3-on XXVII übergeht:

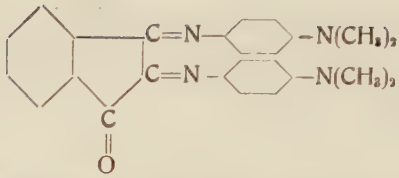


XXVII

das uns schon als Umwandlungsprodukt der entsprechenden Verbindungen der „Nitrosobenzol"-Reihe bekannt ist.

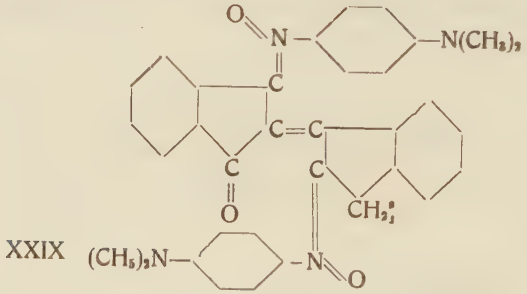
Das Nebenprodukt bei der Kondensation von Indanon mit Nitrosodimethylanilin kristallisiert aus der Mutterlauge des Hauptproduktes nach längerer Zeit in geringen Mengen aus. Es bildet hellrote Kristalle und schmilzt bei 238°.

Die Annahme Ruhemanns, daß dieses Nebenprodukt das normale hydratfreie Kondensationsprodukt XXVIII darstellt:

XXVIII 

ist nach den Ergebnissen unserer Untersuchungen nicht mehr zulässig. Das zeigt allein schon die Tatsache, daß zwischen den gefundenen und dem auf die Formel XXVIII berechneten Stickstoffwerte eine Differenz von 4.5% besteht.

Unsere Analysenwerte führen eindeutig zur Formel $C_{34}H_{30}O_3N_4$. Die nächstliegende Annahme ist die, daß hier ein Nitron vorliegt, das sich vom Anhydrobisindanon ableitet, entsprechend der Formel XXIX:

XXIX 

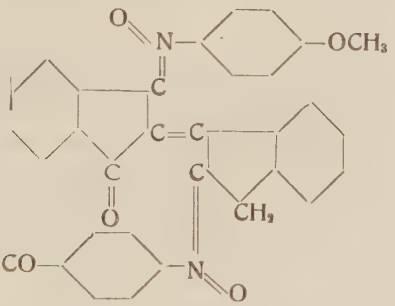
Es werden aber noch synthetische Versuche notwendig sein, um die Konstitutionsformel endgültig zu beweisen.

Verbindungen aus Indanon und Nitrosoanisol.

Bei der Kondensation von Indanon mit Nitrosoanisol konnte unter den stets angewandten Bedingungen kein Nitron erhalten werden, das den einfachen Indanonderivaten XVI und XXIV entspricht.

Verwendet man bei der Reaktion starkes Alkali, so entsteht fast ausschließlich eine Verbindung der empirischen Formel $C_{32}H_{24}O_5N_2$, die in Analogie zu der Verbindung XXIX als ein

Derivat des Anhydrobisindanons von der Konstitution der Formel XXX aufgefaßt werden soll:

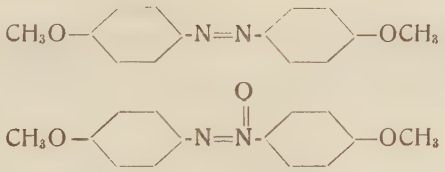


XXX

Die Substanz kristallisiert in roten Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt bei 292—293°.

Zwei nicht reproduzierbare Nebenprodukte der Reaktion schmelzen bei 196—197° bezw. bei 362—365°; sie bilden ebenfalls rote Kristalle. Über ihre Konstitution läßt sich nichts aussagen.

Als weitere Produkte konnten aus diesem Reaktionsgemisch Dimethoxyazobenzol vom Schmelzpunkt 161·—162.5° und Dimethoxyazoxybenzol vom doppelten Schmelzpunkt 114,5—115° und 135° isoliert werden.



Bei ihrer Bildung ist also das Indanon nicht beteiligt.

Nehmen wir an, daß durch das Alkali ein Teil des p-Methoxynitrosobenzols zum p-Methoxyphenylhydroxylamin und p-Methoxynitrobenzol disproportioniert wird, dann läßt sich die Bildung des Azo- und Azoxykörpers leicht verstehen. Durch Kondensation von p-Methoxynitrosobenzol mit p-Methoxyphenyl-

hydroxylamin würde der Azoxykörper entstehen, während sich der Azokörper durch Wasserabspaltung aus dem p-Methoxyphenylhydroxylamin bilden würde.

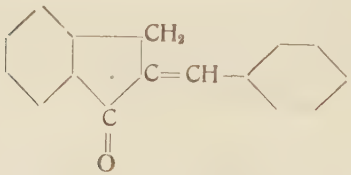
Verbindungen aus Indanon und Aldehyden.

Aus Vergleichsgründen wurde auch die Kondensation von Indanon mit aromatischen Aldehyden näher untersucht.

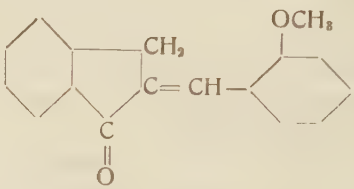
Es wurde hierbei festgestellt, daß Indanon genau wie 3-Phenylindanon[1]) in ganz normaler Weise reagiert, daß also Autoxydationen, die ja für die Kondensationsprodukte mit Nitrosokörpern so charakteristisch sind, hier nicht auftreten.

Auf eine interessante Isomerieerscheinung, die bei den halochromen Salzen der Verbindungen der Benzalindanonreihe auftritt, wird weiter unten noch näher eingegangen.

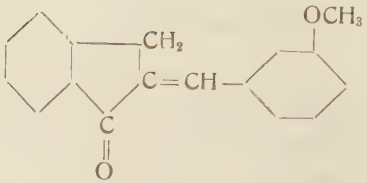
Die Darstellung der Benzalindanonkörper bietet nichts wesentlich Neues. Dargestellt wurden die folgenden, die hier tabellarisch zusammengefaßt seien; von ihnen war die Verbindung XXXI schon bekannt.



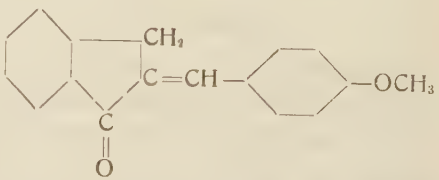
XXXI Schmp. 110—111°
farblose Kristalle



XXXII Schmp. 141°
farblose Kristalle

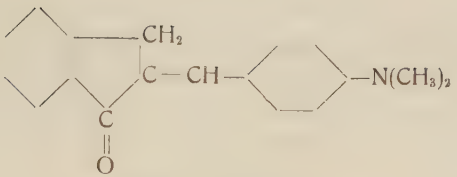


XXXIII Schmp. 142°
farblose Kristalle



XXXIV Schmp. 141°
farblose Kristalle

[1]) P. Pfeiffer und H. de Waal, A. 520, 185 (1935).



XXXV Schmp. 165°
sattgelbe Kristalle

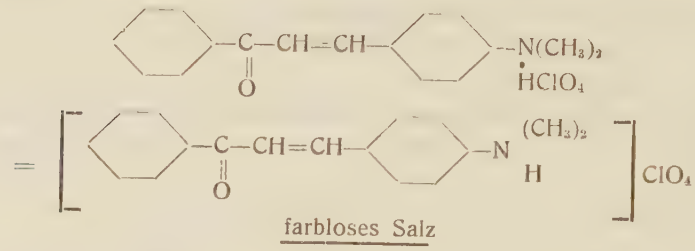
Über die Halochromieerscheinungen des Grundkörpers der Benzalreihe und seiner Methoxyderivate orientiert die folgende Tabelle:

	Halochromie mit	
	konzentrierter Schwefelsäure	Perchlorsäure in Eisessiglösung
Benzal-indanon	grünstichig-gelb	hellgrünstichig-gelb
o-Methoxybenzal-indanon	rot-orange	orange
m-Methoxybenzal-indanon	orange-gelb	grünstichig-gelb
p-Methoxybenzal-indanon	rot-orange	orange

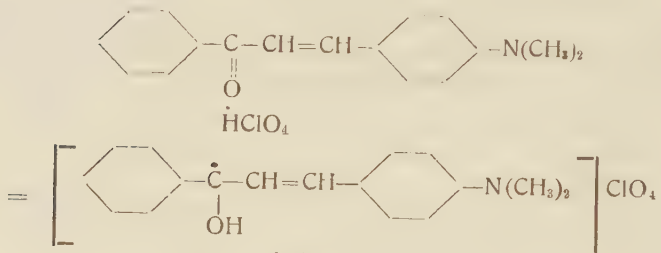
Aus ihr entnehmen wir, daß sämtliche Methoxyverbindungen tiefere Halochromiefarben geben als der Grundkörper, daß also Methoxyl, ganz gleichgültig ob es in o-, m- oder p-Stellung steht, bathochrom wirkt. Am stärksten ist die bathochrome Wirkung des Methoxyls in o- und p-Stellung, am schwächsten in m-Stellung, eine Tatsache, die immer wieder bei Halochromieerscheinungen gefunden wird.

Dimethylaminobenzal-indanon gibt mit konz. Schwefelsäure nur eine hellgrünstichig-gelbe Lösungsfarbe, da durch die Addition der Schwefelsäure an die Dimethylaminogruppe deren bathochrome Wirkung aufgehoben wird.

P. Pfeiffer und Mitarbeiter[1]) haben gefunden, daß bei den Mono-Perchloraten ungesättigter Aminoketone stets zwei isomere Verbindungen auftreten, eine fast farblose und eine tieffarbige. Die Autoren konnten zeigen, daß den isomeren Perchloraten die folgenden Konstitutionsformeln zukommen:

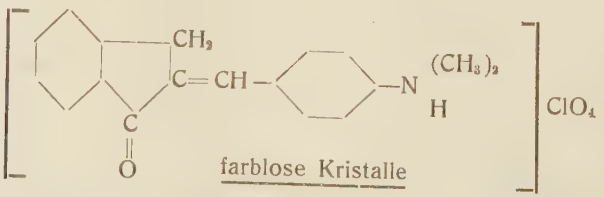


farbloses Salz



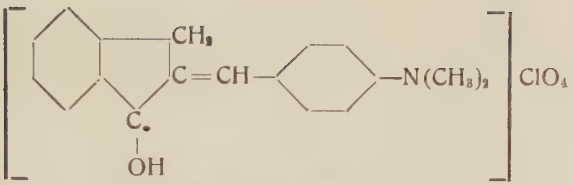
farbiges Salz

Es war also zu erwarten, daß sich eine derartige Isomerie auch bei dem Monoperchlorat des Dimethylaminobenzalindanons verwirklichen lassen würde. Das ist in der Tat der Fall. Es konnten die beiden isomeren Salze:



farblose Kristalle

[1]) P. Pfeiffer und H. Kleu, B. 66, 1058, 1706 (1933).



violette Kristalle

isoliert werden. Das farblose Salz erhält man stets dann, wenn man dafür sorgt, daß die Kristallisation des Perchlorats aus seiner Eisessiglösung in der Kälte erfolgt, während sich das violette Perchlorat dann bildet, wenn die Kristallisation — aus relativ konzentrierter Lösung — bereits in der Wärme beginnt.

Besonders interessant ist noch die Tatsache, daß die kalte Lösung des Perchlorats in Eisessig farblos, die heiße aber violett gefärbt ist, so daß sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen den isomeren Perchloraten bezw. ihren Komplexionen ausbildet, das sich bei Temperaturerhöhung zu Gunsten der farbigen Form verschiebt.

Praktischer Teil

A. Verbindungen aus 3-Phenylindanon(1).

I. 3-Phenylindanon(1).

Zur Darstellung größerer Mengen von 3-Phenylindanon haben P. Pfeiffer und H. de Waal [1]) ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von β,β-Diphenylpropionsäure ausgearbeitet. Bei der nachfolgenden Darstellung der β,β-Diphenylpropionsäure gelang es darüber hinaus, die Reaktionsdauer wesentlich zu verkürzen.

Man löst in einem 1-Liter-Kolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem Chlorcalziumröhrchen 50 g Zimtsäure in 550 ccm abs. Benzol. Dann werden 60 g Aluminiumchlorid in 5—6 Stunden in mehreren Anteilen gleichmäßig zugegeben. Der Kolben wird dabei unter wiederholtem Schütteln auf dem Wasserbad erwärmt, sodaß die Temperatur der Lösung etwa 60° beträgt. Die Farbe der Lösung geht dabei von hellgelb über braun nach grün über. Hiernach gießt man das Reaktionsprodukt in ungefähr 1,5 Liter Wasser, fügt 100 ccm konz. Salzsäure hinzu und destilliert das Benzol mit Wasserdampf ab.

Die ausgeschiedene Säure wird heiß filtriert und zur Entfernung der unveränderten Zimtsäure eine halbe Stunde lang mit Wasserdampf behandelt. Dann wird die Säure durch eine Mischung von Soda und Natronlauge in Lösung gebracht. Man filtriert von den ungelösten Salzen ab und fällt die Säure mit 10%iger Salz-

[1]) A. 520, 185 (1935).

säure wieder aus. Nach dem Absaugen wird die Säure nochmals durch eine Wasserdampfdestillation gereinigt. Die Säure schmilzt dann bei 155° und ist für die Weiterverarbeitung genügend rein.

Säurechlorid. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf β,β-Diphenylpropionsäure erhält man das Säurechlorid.

3-Phenylindanon. Nach den obigen Angaben von P. Pfeiffer und de Waal wird das Säurechlorid mit Aluminiumchlorid zu 3-Phenylindanon kondensiert.

II. 3-Phenylindandion-2-dimethylaminoanil und seine Umwandlungsprodukte.

1. 3-Phenylindandion-2-dimethylaminoanil (III).

$C_{18}H_{20}ON_2$.

Nach den Angaben von P. Pfeiffer und H. de Waal [1]) werden 8 g Phenylindanon und 6,4 g Nitrosodimethylanilin in 60 ccm Alkohol gelöst und bei 15° durch 1—1,5 ccm 10%ige Natronlauge kondensiert. Nach 3—6 Stunden bildet sich eine graphitschwarze Reaktionsmasse, die sogleich, ohne sie weiter zu reinigen, zu dem Autoxydationsprodukt weiterverarbeitet wird.

2. Orangefarbenes Autoxydationsprodukt des Anils [2]) *(V).*

$C_{23}H_{20}O_3N_2$.

Man kocht die Lösung des Anils in Methanol 2 Minuten lang am Rückflußkühler, filtriert und läßt an der Luft auskristallisieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Benzol oder Alkohol erhält man orange-rote Nadeln bzw. orangefarbene, seidenglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 214,5°.

---

[1]) A. 520, 185 (1935).
[2]) A. 520, 185 (1935).

3. Gelbes Aminoxyd des orangefarbenen Autoxydationsproduktes [1] *(XIII).*

$C_{28}H_{20}O_4N_2$.

Man bringt in ein Kölbchen 200 mg der orangefarbenen Substanz und 4 ccm Essigsäureanhydrid und erwärmt 3—4 Stunden lang auf siedendem Wasserbade am Steigrohr. Hierauf wird das Essigsäureanhydrid bei vermindertem Druck abgesaugt; es bleibt eine feste, kristalline Masse zurück, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus 40%igem Alkohol mit Tierkohle gereinigt wird. Die gelblichen Nadeln schmelzen bei 201°.

Die Substanz stimmt ihren Eigenschaften nach mit der von de Waal auf gleichem Wege erhaltenen Verbindung überein.

Analyse:

5,266 mg: 13.745 mg CO_2, 2,430 mg H_2O.
2,935 mg: 0.183 ccm N; 20.5°/747 mm.
Ber. $C_{28}H_{20}O_4N_2$: C 71.10 H 5.19 N 7.21.
Gefunden : C 71.18 H 5.16 N 7.09.

a) Reduktionsversuche.

1. 100 mg der Substanz vom Schmelzpunkt 201° wurden in 10 ccm Alkohol gelöst; dann wurde in der Kälte eine halbe Stunde lang Schwefeldioxyd eingeleitet.

2. 100 mg Substanz wurden in 10 ccm Alkohol gelöst; dann wurde in der Siedehitze bei aufgesetztem Rückflußkühler eine Stunde lang Schwefeldioxyd eingeleitet.

3. 100 mg Substanz wurden in 10 ccm Chloroform gelöst; dann wurde 2 Stunden lang Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet.

Bei allen drei Versuchen blieb die Farbe der Lösung unverändert. Nach der Aufarbeitung wurde stets das Ausgangsprodukt zurückerhalten.

---

[1] H. L. de Waal, Diss. Bonn 1935

b) Verhalten gegen Hydroxylamin und Semicarbazid.

Man löst 50 mg der Substanz in 15 ccm Alkohol und erhitzt nach Zugabe von 1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 60 mg Natriumhydroxyd 2 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck abgesaugt. Der Rückstand wird mit abs. Benzol aufgekocht, die Lösung filtriert und die Verbindung mit Ligroin wieder ausgefällt. Es ist nicht gelungen, das Reaktionsprodukt ganz rein zu erhalten.

Analyse:

4.751 mg: 12.135 mg CO_2, 2.350 mg H_2O.
3.093 mg: 0.263 ccm N; 24^0/747 mm.

Nach der Analyse liegt eine Verbindung nach der ungefähren Formel $C_{23}H_{21}O_4N_3$ vor,

Ber. $C_{23}H_{21}O_4N_3$: C 68.46 H 5.25 N 10.42.
Gefunden : C 69.65 H 5.53 N 9.61.

Eine plausible Konstitutionsformel läßt sich nicht aufstellen.

Zur Bildung eines Semicarbazons löst man 50 mg Substanz in 15 ccm Alkohol, gibt 70 mg Semicarbazidhydrochlorid und 50 mg Natriumacetat hinzu und erhitzt 3 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Auf Zugabe von Wasser bildet sich ein Niederschlag; auf der milchig-trüben Lösung schwimmen gelbe Kristalle. Nach zweimaligem Umkristallisieren der Verbindung aus Xylol erhält man goldgelbe Kristalle, die glatt bei 241—242^0 schmelzen.

Analyse:

4.852 mg: 12.890 mg CO_2, 2.220 mg H_2O.
3.120 mg: 0.378 ccm N; 22 757 mm.

Die Auswertung der Analyse führt zu der empirischen Formel $C_{24}H_{20}O_2N_4$.

Ber. $C_{24}H_{20}O_2N_4$: C 72.70 H 5,09 N 14.14.
Gefunden : C 72.45 H 5.12 N 13.96.

Über die Konstitution der Verbindung läßt sich auch hier nichts näheres aussagen.

c) Prüfung auf Aminoxydcharakter.

Eine geringe Menge Substanz wird in kalte Schwefelsäure eingetragen, die auf 10 ccm etwa 10—15 mg Diphenylamin enthält.

In einem Testversuch trägt man eine entsprechende Menge Dimethylanilinoxyd in ein gleich großes Volumen kalte Diphenylamin-Schwefelsäure ein. Dimethylanilinoxyd gibt augenblicklich die charakteristische Blaufärbung.

Die Farbe der Lösung des gelben Aminoxyds geht bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten von gelb über grün nach blau über.

d) Abbau mit konz. Schwefelsäure [1]).

Man löst die Substanz vom Schmelzpunkt 201° in wenig konz. Schwefelsäure und erwärmt leicht. Dann rührt man die orange Lösung langsam in siedendes Wasser ein. Die Lösung entfärbt sich und bald fallen farblose Nädelchen aus, die bei 198° schmelzen und sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit dem 3-Phenyl-2-dimethylaminophenylisoindolinon-oxyd (X) erweisen.

4. 3-Phenyl-2-dimethylaminophenyl-isoindolinon (VI).

$C_{22}H_{20}ON_2$.

a) Darstellung durch Spaltung des orangefarbenen Autoxydationsproduktes [2]).

Man fügt in einem 250 ccm-Kolben zu 1 g der orangefarbenen Substanz (V) etwa 50 ccm 20%ige Kalilauge und etwa 5 ccm Alkohol und kocht 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Die Substanz geht dann allmählich in einen grauweißen Niederschlag über. Das Reaktionsgemisch wird mit Salzsäure angesäuert; dann wird filtriert und der Rückstand auf Ton abgepreßt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol schmelzen die blaßgelben, nahezu farblosen Nädelchen bei 271°.

[1]) H. L. de Waal, Diss. Bonn 1935.

[2]) P. Pfeiffer und de Waal, A. 520, 185 (1935).

b) Darstellung durch Kondensation von Phenylphtalid mit n-Dimethyl-p-phenylendiamin [1]).

Eine Mischung von 0,8 g Phenylphtalid [2]) und 1,5 g n-Dimethyl-p-phenylendiamin — statt 3 g nach der Vorschrift — werden ungefähr 2 Stunden lang im Luftbade am Steigrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die braune, feste Reaktionsmasse unter Abänderung der vorliegenden Vorschrift pulverisiert und wiederholt aus siedendem Methanol umkristallisiert. Die blaßgelben Nädelchen schmelzen bei 271° und geben mit der beim Abbau des orangefarbenen Autoxydationsproduktes erhaltenen Substanz vom gleichen Schmelzpunkt keine Depression. Die Ausbeute beträgt rd. 50% d. Th.

c) Darstellung durch Kondensation von Benzophenon-o-carbonsäure mit n-Dimethyl-p-phenylendiamin.

Man bereitet eine Mischung von 1 g Benzophenon-o-carbonsäure [3]) und 0,65 g n-Dimethyl-p-phenylendiamin, die also die Komponenten im Verhältnis von etwa 1 : 1 enthält, und erhitzt sie 2 Stunden lang auf dem Luftbade am Steigrohr zum schwachen Sieden. Das starke Aufzischen des in die Reaktionsmasse zurückfließenden Wassers zeigt den Verlauf der Reaktion an. Nach ungefähr 2 Stunden läßt man die Schmelze erstarren. Das schmutzig braune Reaktionsprodukt wird fein gepulvert und wiederholt aus siedendem Methanol mit Tierkohle umkristallisiert. Die fast farblosen Nädelchen schmelzen bei 271°. Die Substanz zeigt durch den Mischschmelzpunkt und ihre sonstigen chemischen Eigenschaften volle Identität mit dem von P. Pfeiffer und de Waal nach zwei verschiedenen, oben wiedergegebenen Methoden erhaltenen Isoindolinonderivat.

Die Substanz ist löslich in Dioxan, Aceton, Chloroform, Pyridin, Benzol, Toluol, Methanol, Äthanol, Eisessig, Ligroin

---

[1]) P. Pfeiffer und H. de Waal, A. 520, 185 (1935).
[2]) F. Ullmann, A. 291, 23 (1896).
[3]) F. Ullmann, A. 291, 9 (1896).

und ferner in konz. Schwefelsäure; sie ist unlöslich in Äther, Petroläther, 50%iger Kalilauge und wäßrigem Ammoniak. Ausbeute annähernd 50% d. Th.

Analyse:

5.029 mg: 14.820 mg CO_2, 2.830 mg H_2O.
7.898 mg: 0.603 ccm N; 17°/742 mm.
Ber. $C_{22}H_{20}ON_2$: C 80.45 H 6.14 N 8.53.
Gefunden : C 80,36 H 6.30 N 8.77.

5. 3 Phenyl-2-dimethylaminophenylisoindolinonoxyd (X).

$C_{22}H_{20}O_2N_2$.

a) Darstellung [1]).

Die Bildung dieser Verbindung durch Abbau des gelben Aminoxyds mit konz. Schwefelsäure ist weiter oben (siehe S. 32) angegeben worden.

Zur Darstellung aus dem Isoindolinonderivat (VI) vom Schmelzpunkt 271° werden 1 g dieser Substanz und 8 ccm Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Steigrohr auf siedendem Wasserbade 3–4 Stunden lang erwärmt. Dann saugt man das Essigsäureanhydrid bei vermindertem Druck ab. Der kristalline Rückstand wird abgepreßt und aus 40%igem Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Nädelchen, die bei 198° schmelzen. Die Substanz stimmt in ihren chemischen Eigenschaften mit der von de Waal dargestellten Verbindung gleicher Zusammensetzung überein. Die Ausbeute beträgt rund 90% d. Th.

Analyse:

5.327 mg: 15.005 mg CO_2, 2.660 mg H_2O.
3.445 mg: 0.237 ccm N; 24°/765 mm.
Ber. $C_{22}H_{20}O_2N_2$: C 76.71 H 5.86 N 8.14.
Gefunden : C 76.81 H 5.59 N 7.96.

[1]) P. Pfeiffer und H. de Waal, A. 520, 185 (1935).

b) Reduktionsversuche.

1. 50 mg der Substanz vom Schmelzpunkt 198° wurden in 10 ccm Alkohol gelöst; in die Lösung wurde eine Stunde lang Schwefeldioxyd eingeleitet.

2. 50 mg Substanz wurden in 10 ccm Eisessig gelöst; in die auf etwa 85° erhitzte Lösung wurde eine Stunde lang Schwefeldioxyd eingeleitet.

3. 50 mg Substanz wurden in 20 ccm wäßrigem Alkohol gelöst; in die Lösung wurde eine Stunde lang Schwefeldioxyd eingeleitet und das Reaktionsgemisch 12 Stunden lang verschlossen stehen gelassen.

4. 50 mg Substanz wurden in 10 ccm Eisessig gelöst; die Lösung wurde mit Zinkflittern und Salzsäure behandelt.

5. 50 mg Substanz wurden in 10 ccm Eisessig gelöst; die Lösung wurde nach Zugabe von Zinkflittern und Salzsäure 5 Stunden lang auf der Heizplatte zum schwachen Sieden erhitzt.

Bei allen Versuchen wurde nach der Aufarbeitung das Ausgangsprodukt unverändert zurückerhalten; es konnte durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt leicht identifiziert werden

c) Verhalten gegen Hydroxylamin und Semicarbazid.

50 mg Substanz wurden in 15 ccm Alkohol gelöst; dann wurden 1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0,06 g Natriumhydroxyd, beide in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Nun wurde die Lösung 3 Stunden lang, und bei einem späteren Versuch 5 Stunden lang, am Rückflußkühler gekocht. Es trat keine Umsetzung ein; das gereinigte Endprodukt zeigte kein Depression des Schmelzpunktes mit dem Ausgangsmaterial.

Zur Bildung eines Semicarbazons wurden 50 mg Substanz, gelöst in 15 ccm Alkohol, mit einer Lösung von 0,08 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,06 g Natriumacetat, gelöst in wenig Wasser, versetzt; das ganze wurde 3 Stunden lang, bei einem weiteren Versuch 5 Stunden lang, am Rückflußkühler gekocht. Das Endprodukt war identisch mit dem Ausgangsmaterial.

d) Prüfung auf aktiven Wasserstoff.

O. Schmitz-Dumont und Hamann [1]) haben die von Tschugaeff und Zerewitinoff angegebene Methode zur Bestimmung aktiver H-Atome auf Grund ihrer Erfahrungen modifiziert. Die Prüfung auf aktiven Wasserstoff wurde in der von ihnen entworfenen Apparatur vorgenommen. Mit Hilfe der angegebenen Apparatur gelingt es ausgezeichnet, den ganzen Versuch in abs. Stickstoff auszuführen.

Man bringt die Substanz und das Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß und verdrängt die Luft durch Einleiten von Stickstoff. Dann läßt man das Reagenz bei abgehobener Kappe einfließen, leitet abermals den Stickstoff ein und temperiert Reaktionsgefäß und Bürette mit fließendem Wasser

Als Lösungsmittel wurde gereinigtes Xylol verwendet.

Nachdem das Reaktionsgemisch aus 0.1542 g Substanz, 16.5 g Xylol und 2 ccm Grignard-Reagenz eine Stunde lang in der Kälte geschüttelt worden war, zeigte sich keine Veränderung des Volumens.

Nun wurde zweimalig 30 Sekunden lang auf 70° erwärmt und wieder temperiert; auch so trat keine Veränderung des Volumens ein. Schließlich wurde viermal nacheinander je 10 Minuten lang auf etwa 90° erwärmt; nunmehr fand eine allmähliche Vergrößerung des Volumens statt, die aber auf Zersetzungserscheinungen zurückzuführen ist. Statt des Ausgangsmaterials wurde beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches eine braune, harzige Substanz erhalten.

e) Prüfung auf Aminoxydcharakter.

Man trägt eine geringe Menge Substanz in kleinen Versuchsgläschen in wenig kalte konz. Schwefelsäure ein, die auf 10 ccm etwa 10—15 mg Diphenylamin enthält. Als Testsubstanz kann man eine entsprechende Menge Dimethylanilinoxyd nehmen.

---

[1]) B. 66, I, 164 (1933) und J. p. 139, 162 (1934).

Man beobachtet nun die Farbenveränderungen, die eintreten, wenn man die Versuchsgläschen im Paraffinbade erhitzt, wobei die Temperatursteigerung 6° pro Minute beträgt.

Die Probe mit Dimethylanilinoxyd nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich die charakteristische Blaufärbung an. Die zu prüfende Substanz und ein Blindversuch verhalten sich folgendermaßen:

Temp.	Substanz vom Schmp. 198°	Blindversuch (Diphenylamin-Schwefels.)
20°	gelb	farblos
40	gelb	farblos
80	gelb	farblos
120	gelbgrün	farblos
160	grünblau	farblos
170	schwachblau	grün
180	tiefblau	blau

Die angegebenen Farben sind mehrmals ermittelt worden.

Darstellung des Dimethylanilinoxyds.

Zur Prüfung unserer Aminoxyde auf ihre Farbreaktionen mit Diphenylamin-Schwefelsäure wurde als Testsubstanz Dimethylanilinoxyd nach dem folgenden Verfahren gewonnen, das nach meinen Versuchen besonders zweckmäßig ist.

100 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd werden mit einem Überschuß von Magnesiumoxyd neutralisiert, indem zu 100 ccm der Lösung etwa 5 g Magnesiumoxyd eingerührt werden; der Überschuß wird kurz darauf abfiltriert. Dann werden 50 g frisch destilliertes Dimethylanilin zusammen mit der Wasserstoffsuperoxydlösung bei 60—65° in einem 250 ccm-Rundkolben turbiniert. Das aufschwimmende Dimethylanilin verschwindet nach ungefähr zwei Stunden; die Reaktion führt zu einer homogenen, hellgelben Lösung. Nach ungefähr 3 Stunden ist die Aminoxydbildung beendet. Die Lösung wird mit etwa 1 g Natriumhydroxyd alka-

lisch gemacht und ausgeäthert. Das restliche Dimethylanilin und sonstige Oxydationsprodukte gehen dabei in die ätherische Lösung. Wird nun die wäßrige Schicht in einem 500 ccm-Rundkolben abgesaugt, so fallen Dimethylanilinoxyd und die anorganischen Salze aus. Der Rückstand wird mit abs. Alkohol aufgenommen; dann wird von den anorganischen Salzen abfiltriert und der Alkohol im Vakuum abgesaugt. Als Rückstand hinterbleibt Dimethylanilinoxyd, welches aus Chloroform umkristallisiert wird. Man erhält feine, farblose Nädelchen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

6. 3-Phenyl-2-monomethylaminophenylisoindolinon und sein Acetylderivat (XI u. XII).

Man kann diese Verbindung aus dem Oxyd (X) vom Schmp. 198° durch Spaltung mit Kalilauge oder durch Spaltung mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Eisessig und Wasser gewinnen.

a) Darstellung durch Spaltung mit Kalilauge.

100 mg der Substanz vom Schmp. 198° werden in 15 ccm 15%iger Kalilauge eingetragen und auf eine Lösungs-Temperatur von 120° erwärmt. Die filtrierte Lösung wird mit Wasser auf das 20-fache verdünnt; es fällt ein hellfarbener Niederschlag aus, der nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade abfiltriert wird. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol erhält man farblose Krisialle, die glatt bei 178° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt liegt bei 155—160°.

b) Darstellung durch Spaltung mit einem Säuregemisch.

Man stellt sich 15 ccm eines Lösungsgemisches von gleichen Teilen konz. Schwefelsäure, Eisessig und Wasser her und löst in dem Gemisch 100 mg der Substanz vom Schmp. 198° auf; dann erwärmt man die Lösung 3 Stunden lang auf der Heizplatte unter der gleichen Temperaturbedingung wie bei der alkalischen Spaltung. Aus der bräunlich gefärbten Lösung fällt

auf Zusatz von wäßrigem Alkali bis zur alkalischen Reaktion ein hellfarbener Niederschlag aus, den man durch wiederholtes Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol reinigt. Farblose Kristalle, die bei 178° schmelzen.

Die Verbindung ist nach Mischschmelzpunkt und chemischen Eigenschaften vollständig identisch mit dem durch alkalische Spaltung erhaltenen Isoindolinonderivat vom Schmp. 178°. Die Substanz ist leicht löslich in Methanol, Äthanol, Chloroform und Pyridin, löslich in verd. Schwefelsäure; in der Wärme ist sie löslich in Benzol, Eisessig und Xylol; in Äther und Ligroin löst sie sich nur schwer. Die Ausbeute beträgt nach beiden Methoden rund 90% d. Th.

Analyse:

4.793 mg: 14.075 mg CO_2, 2.500 mg H_2O.
3.187 mg: 0.243 ccm N; 23°/755 mm.
Ber. $C_{21}H_{18}ON_2$: C 80.22 H 5.78 N 8.91.
Gefunden : C 80.08 H 5.84 N 8.74.

Die Acetylierung geschieht mit Essigsäureanhydrid in Benzollösung.

Man löst 100 mg Substanz in 2 ccm abs. Benzol und gibt 1 ccm Essigsäureanhydrid hinzu; dann erhitzt man eine Stunde lang auf siedendem Wasserbad. Zur Entfernung des Benzols und des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird die Lösung mehrere Male unter Zusatz von Alkohol eingedampft. Der Rückstand gibt beim Umkristallisieren aus verd. Eisessig oder aus einem Gemisch von Essigsäuremethylester und Petroläther farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 201—202°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangspunkt lag bei 150—155°. Ausbeute etwa 90% d. Th.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Dioxan, Aceton, Methanol, Äthanol, Essigester und Toluol; sie ist unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schwach gelber Farbe.

Analyse:

4.876 mg: 14.095 mg CO_2, 2.440 mg H_2O.
6.951 mg: 0.478 ccm N; 21°/756 mm.
Ber. $C_{23}H_{20}O_2N_2$: C 77.49 H 5,66 N 7.86.
Gefunden : C 77.24 H 5.49 N 7.94.

B. Verbindungen aus Indanon(1) und Nitrosokörpern.

I. Indanon(1).

Die Darstellung des Indanons geht von Hydrozimtsäure aus, die man zum Säurechlorid umsetzt; dieses wird nach Friedel-Krafts mit Aluminiumchlorid in das Indanon(1) verwandelt.

Chlorid. Man läßt 100 g Hydrozimtsäure und 150 g Thionylchlorid ungefähr 2 Stunden lang miteinander bei gewöhnlicher Temperatur reagieren; dann erwärmt man die Lösung etwa eine halbe Stunde lang auf schwach siedendem Wasserbade. Das überschüssige Thionylchlorid wird auf stark siedendem Wasserbade bei vermindertem Druck abdestilliert. Zur Reinigung destilliert man das Hydrozimtsäurechlorid im Vakuum. Siedepunkt: 120—125° bei 18 mm. Die Ausbeute beträgt etwa 95% d. Th.

Indanon. Die Darstellung von Indanon erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Thiele [1]). Es ist darauf zu achten, daß die Lösung des Säurechlorids im langsamen Fluß zu dem in Petroläther aufgeschlämmten Aluminiumchlorid zutropft, damit die Temperatur nicht zu stark ansteigt; ferner ist das Reaktionsprodukt häufig zu schütteln, damit das Aluminiumchlorid nicht von dem ausfallenden Reaktionsprodukt umschlossen und somit der Reaktion entzogen wird. Aus Petroläther erhält man farblose Kristallblättchen, die bei 42° schmelzen.

Analyse:

4.782 mg: 14.310 mg CO_2, 2.610 mg H_2O.
Ber. C_9H_8O: C 81.78 H 6.10.
Gefunden : C 81.60 H 6.10.

---

[1]) A. 376, 271 (1910).

II. Anilreihe.

1. Indantrion-2.3-dianil-n-monoxyd (XVI).

$C_{21}H_{14}O_2N_2$

Die Kondensation von Indanon mit Nitrosobenzol wird mit 20%iger Kalilauge ausgeführt. Die beste Ausbeute wird bei einem 4-fach molaren Überschuß des Nitrosokörpers gegenüber dem Indanon erreicht.

Man löst 1 g Indanon und 3 g Nitrosobenzol in 30 ccm Alkohol und gibt in einer halben Minute, unter Kühlung mit Leitungswasser, 4 Tropfen 20%ige methylalkohol. Kalilauge hinzu. Beim Einfließen der Kalilauge schlägt die Farbe der Lösung von grün nach violett um. Nach 5 Minuten beginnt ein roter Niederschlag auszukristallisieren, den man nach einigen Stunden abfiltriert. Die Ausbeute beträgt rund 50% d. Th.

Beim Umkristallisieren aus Methanol erhält man säulenförmige, rote Kristalle. Die Substanz schmilzt bei 165° und schäumt dann grünblau auf. Sie löst sich in Pyridin, Chloroform, Aceton, Essigsäureanhydrid, Eisessig, Äthanol, Methanol und Benzol; sie ist schwer löslich in Toluol, Xylol, Ligroin und Äther. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe auf.

Analyse:

5.311 mg: 15.010 mg CO_2, 2.030 mg H_2O.
10.736 mg: 0.796 ccm N; 20°/763 mm.
Ber. $C_{21}H_{14}O_2N_2$: C 77.27 H 4.33 N 8.59.
Gefunden : C 77.07 H 4.28 N 8.67.

2. 1.2-Indenophenazin-3-on-anil-n-oxyd (XVIII).

$C_{21}H_{13}ON_3$.

Man löst 310 mg (1 Mol) des Indantrion-2.3-dianil-n-monooxyds vom Schmelzpunkt 165° in 8 ccm Eisessig und gleichzeitig 150 mg (1,5 Mole) o-Phenylendiamin in 4 ccm Alkohol. Dann gibt man zu der Eisessiglösung zur Verseifungsbeschleunigung 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure, schüttelt kurz durch und

fügt die alkoholische Lösung des o-Phenylendiamins unter Schütteln hinzu. Es entsteht sofort ein grau-gelber Kristallbrei, den man kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann abfiltriert. Den Rückstand krystallisiert man zuerst aus einem Gemisch von Benzol und Methanol um, dann aus Methanol allein, und erhält so zarte, hellgelbe Nädelchen, die bei 222—223° schmelzen. Ausbeute 150 mg.

Die Substanz ist löslich in Pyridin, Chloroform, Aceton, Benzol, Methanol, Äthanol, Eisessig und Essigsäureanhydrid; sie ist schwer löslich in Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schwach gelber Farbe auf.

Analyse:

4.411 mg: 12.655 mg CO_2, 1.610 mg H_2O.
3.638 mg: 0.416 ccm N; 25°, 757 mm.
Ber. $C_{21}H_{13}ON_3$: C 78.09 H 4.05 N 13.00.
Gefunden : C 78.24 H 4.08 N 13.05.

3. 1.2-Indenophenazin-3-on (XIX).

$C_{15}H_8ON_2$.

Man löst 100 mg des 1,2-Indenophenazin-3-on-anil-n-oxyds vom Schmelzpunkt 222—223° in 3—4 ccm Eisessig und engt die Lösung auf etwa 2 ccm ein. Dann gibt man zu der abgekühlten Lösung 3—4 Tropfen konz. Schwefelsäure, wodurch die Farbe der Lösung orangerot wird. Nun erhitzt man die Lösung ungefähr eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad; dabei wird die Farbe der Lösung grün und später rotbraun. Sobald die Lösung erkaltet ist, gibt man 2 ccm Amylalkohol hinzu und schüttelt um. Es bildet sich so ein hellgelber Niederschlag, der aus Methanol umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 55 mg. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol oder Äthanol ist die Substanz rein; die gruppenförmig angeordneten, gelben Nädelchen schmelzen bei 219°.

Analyse:

4.002 mg: 11.380 mg CO_2, 1,360 mg H_2O.
3.384 mg: 0.365 ccm N; 25°/759 mm.
Ber. $C_{15}H_8ON_2$: C 77.57 H 3.47 N 12.14.
Gefunden : C 77.74 H 3.81 N 12.34.

Ruhemann [1]) hat diese Verbindung aus Triketoindanon und o-Phenylendiamin hergestellt. Er gibt den Schmelzpunkt zu 218—219° an.

4. Synthese des 1.2-Indenophenazin-3-anil-n-oxyds (XXIII).

$C_{21}H_{13}ON_3$.

Man löst 100 mg des 1.2-Indenophenazin-3-ons und 100 mg Phenylhydroxylaminhydrochlorid in einem Gemisch von 10 ccm Chloroform und 5 ccm Alkohol und läßt die Lösung eindunsten. Es hinterbleibt dann das Kondensationsprodukt in zarten, hellgelben Nädelchen, die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die reine Verbindung schmilzt bei 222—223°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Kondensationsprodukt von Indantrion-2.3-dianil-n-monoxyd und p-Phenylendiamin, das gleichfalls bei 222—223° schmilzt, zeigt keine Depression. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Synthese gelingt nicht bei Anwendung von freiem Phenylhydroxylamin. 1.2-Indenophenazin-3-on und Phenylhydroxylamin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform reagierten in der Kälte nicht miteinander; auch nicht beim Erwärmen bis zum Siedepunkt des Alkohols.

III. Dimethylaminoreihe.

1. Indantrion-2.3-[dimethylaminoanil]-n-monoxyd (XXIV).

$C_{25}H_{24}O_2N_4$.

Nach den Angaben von Ruhemann [1]) wird die Kondensation mit alkoholischer Kalilauge durchgeführt. Die beste Ausbeute wird bei einem molekularen Verhältnis der Komponenten von 4 : 1 (Nitrosokörper zu Indanon) erhalten.

[1]) Soc. 97, 1445 (1910).

Man löst 1 g Indanon und 4 g Nitrosodimethylanilin in 30 ccm Alkohol und gibt in einer halben Minute, unter Kühlung mit Leitungswasser, 4 Tropfen 20%ige methylalkohol. Kalilauge hinzu. Beim Einfließen der Kalilauge wird die Farbe der Lösung schmutzig braun, nach ungefähr 5 Minuten beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes, welches nach einigen Stunden abfiltriert wird. Die Substanz bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Toluol prismatische Kristalle, die einen starken, grünen Oberflächenglanz besitzen. Im pulverisierten Zustand ist sie tiefrot gefärbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°. Ausbeute rund 45% d. Th.

Analyse:

4.837 mg: 12.905 mg CO_2, 2.510 mg H_2O.
2.778 mg: 0.332 ccm N; 24.5°/755 mm.
Ber. $C_{25}H_{24}O_2N_4$: C 72.78 H 5.87 N 13.59.
Gefunden : C 72.76 H 5.81 N 13.62.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsfarbe
Chloroform	leicht lösl.	grün
Pyridin	leicht lösl.	grün
Aceton	leicht lösl.	grün
Benzol	leicht lösl.	grün
Xylol	mäßig lösl.	grün
Toluol	mäßig lösl.	grün
Äther	schwer lösl.	grün
Methanol	mäßig lösl.	rotviolett
Äthanol	mäßig lösl.	rotviolett
Eisessig	leicht lösl.	heiß: rot, kalt: rotviolett
Essigsäureanh.	leicht lösl.	heiß: rot, kalt: blauviolett

Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe; in verd. Alkali ist die Substanz unlöslich.

2. *1.2-Indenophenazin-3-dimethylaminoanil-noxyd* (*XXVI*).

$C_{23}H_{18}ON_4$.

Man löst 400 mg Indantrion-2.3-di-(dimethylaminoanil)-n-monoxyd in 8 ccm Eisessig. Die Lösung färbt sich intensiv blau. Dann

[1]) Soc. 97, 1445 (1910).

gibt man 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, schüttelt kräftig um und versetzt schnell mit einer Lösung von 150 mg o-Phenylendiamin in 4 ccm Alkohol. Es entsteht sofort ein roter Kristallbrei. Man kristallisiert den Niederschlag zuerst aus einem Lösungsgemisch von Benzol und Methanol, dann aus Methanol um und erhält so zarte, rote Nädelchen, die bei 224—225° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 0.3 g.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Pyridin Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Benzol, Xylol und Toluol, sie löst sich schwer in Methanol, Äthanol, Äther und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sie sich gelb.

Analyse:

4.407 mg: 12.150 mg CO_2, 1,930 mg H_2O.
2.861 mg: 0.378 ccm N; 24°/757 mm.
Ber. $C_{23}H_{18}ON_4$: C 75.38 H 4.95 N 15.30.
Gefunden : C 75.18 H 4.90 N 15.13.

3. 1.2-Indenophenazin-3-on (XXVII).

$C_{15}H_8ON_2$.

Man löst 100 mg 1,2-Indenophenazin-3-dimethylaminoanil-n-oxyd in 4—5 ccm Eisessig und engt die Lösung auf etwa 2 ccm ein. Dann gibt man in der Kälte 5—7 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, worauf sich die rote Farbe der Lösung aufhellt. Erhitzt man nun die Lösung ungefähr eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, so wird die Farbe rotbraun. Man läßt erkalten, fügt 2 ccm Amylalkohol hinzu und schüttelt gut um. Es bildet sich so ein hellgelber Niederschlag, den man aus Methanol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 50 mg. Die Substanz kristallisiert in gruppenförmig angeordneten gelben Nädelchen, die bei 219° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Spaltprodukt aus 1.2-Indenophenazin-3-anil-n-oxyd zeigt keine Depression. Das Spaltprodukt ist also 1.2-Indenophenazin-3-on.

4. Verbindung $C_{34}H_{30}O_3N_4$ (XXIX).

Bei der Aufarbeitung des Kondensationsproduktes von Indanon mit Nitrosodimethylanilin erhält man zuerst in einer Aus-

beute von etwa 45% d. Th. Indanthion 2,3-di-(dimethylaminoanil)-p-monoxyd (XXIV).

Aus der Mutterlauge dieser Verbindung scheiden sich nach längerem Stehen (12 Stunden) schöne rote Kristalle aus. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist aber nur gering. Man erhält sie in größerer Ausbeute, wenn man bei der Kondensation mehr Kalilauge nimmt, als in der Vorschrift zur Darstellung der Verbindung (XXIV) angegeben ist.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Eisessig und Aceton; sie löst sich gut in Methanol, Äthanol, Benzol, Toluol und Xylol. Die Verbindung ist schwer löslich in Äther und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe.

Analyse:

4.784 mg: 13.235 mg CO_2, 2.700 mg H_2O.
6.310 mg: 0.548 ccm N; 24° 754 mm.
Ber. $C_{34}H_{30}O_3N_4$: C 75.24 H 5.58 N 10.33.
Gefunden: C 75.44 H 6.32 N 9.90.

IV. Methoxyanilreihe.

Nitrosoanisol. Nach den Angaben von Bamberger [1]) wurde p-Anisidin mit Caroscher Säure zu Nitrosoanisol oxydiert. Es ist wesentlich, daß die Reaktion in sehr schwach saurem Medium durchgeführt wird.

Herstellung der Caroschen Säure. 90 g Ammonpersulfat werden mit 75 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde lang unter Kühlung mit einer Kältemischung hydrolisiert. Dann wird die Mischung auf 1000 g Eis gegossen, die sich in einem mit Eis gekühlten 3 Liter-Stutzen befinden. Nun neutralisiert man vorsichtig mit einem Gemisch von Soda und Natronlauge, bis rotes Lackmus eben blau gefärbt wird und gibt wenig Essigsäure bis zur Rotfärbung von blauem Lackmus hinzu.

Oxydation des Anisidins. Man löst 12 g Anisidin in 30 ccm verd. Essigsäure, füllt mit Eis und Wasser auf etwa 200 ccm auf

[1]) B. 35, 3035 (1902).

und rührt die eiskalte Lösung in die obige fast neutralisierte Carosche Säure ein. Es scheidet sich bald ein grüner, flockiger Niederschlag aus, den man schnell abfiltriert; man gibt dabei etwas Eis auf das Filter und wäscht den Rückstand mit eiskaltem Wasser aus. Das Nitrosoanisol wird zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert, das Destillat eisgekühlt aufgefangen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt.

Das reine Nitrosoanisol bildet grüne Kristalle, die bei 20—21° schmelzen und sich mehrere Tage an der Luft unverändert halten. Die Ausbeute beträgt durchschnittlich 8 g.

Meine Beobachtungen stimmen mit den Angaben von Rising[1]) überein, der das Nitrosoanisol durch Oxydation von p-Methoxyphenylhydroxylamin mit Eisenchlorid erhalten hat und den Schmelzpunkt zu 23° angibt. Nach Bamberger schmilzt die Verbindung bei 32°.

1. Verbindung $C_{32}H_{24}O_5N_2$ (XXX).

Man löst 0.5 g Indanon und 0.5 g Nitrosoanisol in 15 ccm Alkohol und gibt 0.5 g Kaliumhydroxyd hinzu. Dann kocht man die Lösung 3 Stunden lang auf dem Wasserbad; man filtriert und säuert das Filtrat mit Eisessig an. Es bildet sich sofort ein flockiger roter Niederschlag. Ausbeute an Rohprodukt 0.8 g. Nach häufigem Umkristallisieren aus verd. Eisessig kristallisiert die Substanz in roten Nädelchen, die bei 292—293° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, Chloroform und Ameisensäure; sie löst sich schwerer in Aceton, Eisessig, Alkohol, Benzol und Nitrobenzol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefvioletter Farbe.

Analyse:

4.866 mg: 13.195 mg CO_2, 2.080 mg H_2O.
3.138 mg: 0.155 ccm N; 25.5°/747 mm.
Ber. $C_{32}H_{24}O_5N_2$: C 74.39 H 4.69 N 5.42.
Gefunden : C 73.95 H 4.78 N 5.55.

[1]) B. 37, 44 (1904).

2. Nebenprodukte.

a) Die alkoholische Lösung von 0.5 g Indanon und 0.5 g Nitrosoanisol wurde nach Zugabe von 0.5 g Kaliumhydroxyd 5 Minuten lang auf dem Wasserbade gekocht und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach 2 Tagen hatten sich rote Kristalle ausgeschieden, die wiederholt aus Methanol und zuletzt aus verd. Eisessig umkristallisiert wurden. Man erhält feine rote Nädelchen vom Schmelzpunkt 196—197°, die sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Aus der Mutterlauge des roten Rohproduktes wurde beim Ansäuern mit Essigsäure das oben beschriebene Anhydrobisindanondei.ivat (XXX) erhalten.

Über die Konstitution der Verbindung vom Schmelzpunkt 196—197° läßt sich nichts aussagen.

Analyse:

5.047 mg: 13.870 mg CO_2, 2.320 mg H_2O.
2.670 mg: 0.126 ccm N; 24°/765 mm.
Gefunden: C 74.94 H 5.14 N 5.46.

b) Bei einem abgeänderten Versuch wurden 1 g Indanon und 4 g Nitrosoanisol in 30 ccm Alkohol gelöst und 0.4 ccm 10%ige Kalilauge hinzugegeben. Nach 8 Tagen hatten sich rote Kristalle ausgeschieden, die aus Alkohol umkristallisiert wurden. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 362—365°.

Auch über die Konstitution dieser Substanz können wir keine näheren Angaben machen.

Analyse:

5.524 mg: 15.650 mg CO_2, 2.650 mg H_2O.
5.152 mg: 0.508 ccm N; 23°/760 mm.
Gefunden: C 77.26 H 5.37 N 11.37.

3. 4.4'-Dimethoxyazobenzol.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$.

Bei einem weiteren Versuch wurden 0.5 g Indanon und 2 g Nitrosoanisol in 5 ccm Alkohol gelöst und 2 Tropfen 10%ige

Kalilauge zugegeben. Nach 2 Tagen fielen gelbe Kristalle aus, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Hellgelbe Nadeln, die bei 162.5° schmelzen; die Schmelze fließt hellrot ab.

Analyse:

3.804 mg: 9.675 mg CO_2, 2.000 mg H_2O.
2.923 mg: 0.293 ccm N; 23°/765 mm.
Ber. $C_{14}H_{14}O_2N_2$: C 69.39 H 5.83 N 11.56.
Gefunden : C 69.36 H 5.88 N 11.63.

Nach ihrer Zusammensetzung, ihren Eigenschaften und der Lage des Schmelzpunktes ist die Verbindung identisch mi 4.4'-Dimethoxyazobenzol.

4. 4.4'-Dimethoxyazoxybenzol.

$C_{14}H_{14}O_3N_2$.

0.5 g Indanon und 0.5 g Nitrosoanisol wurden mit 0.5 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol gelöst; die Lösung wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich gelbe Kristalle aus, die aus Methanol umkristallisiert wurden. Sattgelbe Nadeln, die bei 114,5—115° eine trübe und bei 135° eine klare Schmelze geben. Mit konz Schwefelsäure entsteht eine orangefarbene Lösung.

Aus der Mutterlauge des Rohproduktes schied sich beim Ansäuern mit Essigsäure das oben erwähnte Anhydrobisindanonderivat (XXX) ab.

Analyse:

4.950 mg: 11.830 mg CO_2, 2.450 mg H_2O.
3.172 mg: 0.294 ccm N; 22°/767 mm.
Ber. $C_{14}H_{14}O_3N_2$: C 65.09 H 5.47 N 10.85.
Gefunden : C 65.17 H 5,54 N 10.83.

Nach der Analyse und dem doppelten Schmelzpunkt der erhaltenen gelben Substanz lag 4,4'-Dimethoxyazoxybenzol vor, dessen doppelter Schmelzpunkt nach der Literaturangabe bei 116° und 134° liegt.

C. Verbindungen aus Indanon(1) und Aldehyden.

I. Verbindungen der Benzalindanonreihe.

1. Benzal-indanon (XXXI).

$C_{16}H_{12}O$.

Nach den Angaben von Kipping[1]) löst man Indanon in Benzaldehyd und setzt als Kondensationsmittel alkoholische Kalilauge hinzu.

Man löst 1 g Indanon in 1 g Benzaldehyd und gibt 2 ccm 20%ige methylalkoholische Kalilauge hinzu. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert. Man erhält gelbliche, fast farblose Nadeln, die bei 110—111° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Pyridin, sie löst sich gut in Eisessig, Benzol, Xylol und Äther; in der Wärme ist sie löslich in Methanol, Äthanol und Ligroin.

2. o-Methoxybenzal-indanon (XXXII).

$C_{17}H_{14}O_2$.

Man löst 2 g Indanon und 2 g o-Methoxybenzaldehyd in 10 ccm Alkohol und gibt 2 ccm 20%ige methylalkoholische Natronlauge hinzu; dann erwärmt man die Lösung kurze Zeit bis zum Sieden. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Kondensationsprodukt fast farblos aus. Beim Umkristallisieren aus Methanol erhält man grünlichgelbe, nahezu farblose Nadeln, die bei 133° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform und Pyridin; sie löst sich gut in Eisessig, Benzol, Xylol und Äther. In der Wärme löst sie sich in Methanol, Äthanol und Ligroin.

Analyse:

4.620 mg: 13.865 mg CO_2, 2.290 mg H_2O.
Ber. $C_{17}H_{14}O_2$: C 81.56 H 5.64.
Gefunden : C 81.84 H 5.55.

[1]) Soc. 65, 498 (1894).

Perchlorat. Man löst 0.1 g Substanz in 5 ccm Eisessig und gibt etwa 10 Tropfen 70%ige wäßrige Perchlorsäure hinzu. Nach einiger Zeit fällt aus der orangefarbenen Lösung ein kristalliner roter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit abs. Äther ausgewaschen wird. Das Perchlorat schmilzt nach vorheriger Sinterung etwa bei 200—205°,

Die Chlor-Bestimmung (Karbonat-Aufschluß und potentiometrische Titration) ergab folgende Werte:

0.075 g: 2.22 ccm n/10 $AgNO_3$.
Ber. $C_{17}H_{14}O_2 \cdot HClO_4$: Cl 10.11
Gefunden : Cl 10.47

3. m-Methoxybenzal-indanon (XXXIII).

$C_{17}H_{14}O_2$.

2 g Indanon und 2 g m-Methoxybenzaldehyd werden in 10 ccm Alkohol gelöst; dann gibt man 2 ccm 20%ige methylalkoholische Natronlauge hinzu. Nach kurzem Erwärmen bis zum Sieden oder auch nach längerem Stehen in der Kälte scheidet sich das schwach gelbe, kristalline Kondensationsprodukt aus. Aus Methanol erhält man fast farblose Nädelchen, die bei 142° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Pyridin; sie löst sich gut in Eisessig, Benzol, Xylol und Äther. In der Wärme löst sie sich in Methanol, Äthanol und Ligroin.

Analyse:

4,720 mg: 14.160 mg CO_2, 2.44 mg H_2O.
Ber. $C_{17}H_{14}O_2$: C 81.56 H 5.64
Gefunden : C 81.81 H 5.78

Perchlorat. Man löst 0.1 g Substanz in 5 ccm Eisessig und gibt etwa 10 Tropfen 70%ige wäßr. Perchlorsäure hinzu. Nach einiger Zeit kristallisiert das orangefarbene Perchlorat aus, das abfiltriert und mit abs. Äther ausgewaschen wird. Es schmilzt ach vorheriger Sinterung bei ca. 190—195°.

Die Chlorbestimmung (Karbonat-Aufschluß und potentiometrische Titration) ergab folgende Werte:

0.1428 g: 4.120 ccm n/10 $AgNO_3$.
Ber. $C_{17}H_{14}O_2 \cdot HClO_4$: Cl 10.11.
Gefunden : Cl 10.23.

4. p-Methoxybenzal-indanon (XXXIV).

$C_{17}H_{14}O_2$.

2 g Indanon und 2 g Anisaldehyd, in 10 ccm Alkohol gelöst, werden nach Zugabe von 2 ccm 20%iger methylalkoholischer Natronlauge kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich dann in der Kälte fast farblose Nadeln aus, die aus Methanol umkristallisiert werden. Die zarten Nädelchen, die schwach grünlichgelb gefärbt sind wie das o-Methoxybenzal-indanon, schmelzen bei 141°. Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Pyridin; sie löst sich gut in Eisessig, Benzol, Xylol und Äther. In der Wärme ist sie in Methanol, Äthanol und Ligroin löslich.

Analyse:

4.776 mg: 14.270 mg CO_2, 2.390 mg H_2O.
Ber. $C_{17}H_{14}O_2$: C 81.56 H 5.64.
Gefunden : C 81.48 H 5.60.

Perchlorat. 0.1 g Substanz werden in 5 ccm Eisessig gelöst; dann gibt man 10 Tropfen einer 70%igen wäßrigen Lösung von Perchlorsäure hinzu. Nach einiger Zeit scheidet sich ein roter, kristalliner Niederschlag aus, den man abfiltriert und mit abs. Äther auswäscht. Das Perchlorat schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 206—209°.

Die gravimetrische Chlor-Bestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0.1230 g: 0.0512 g AgCl.
Ber. $C_{17}H_{14}O_2 \cdot HClO_4$: Cl 10.11.
Gefunden : Cl 10.30.

5. p-Dimethylaminobenzal-indanon (XXXV).

$C_{18}H_{17}ON$.

Man löst 2,5 g Indanon und 3 g Dimethylaminobenzaldehyd unter kurzem Erwärmen in 10 ccm Alkohol und gibt sogleich 2 ccm 20%ige methylalkohol. Natronlauge hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, den man abfiltriert und wiederholt aus einem Lösungsgemisch von Benzol und Methanol, dann aus reinem Methanol- umkristallisiert. Man erhält so sattgelbe Kristalle, die bei 165° schmelzen. Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Verbindung löst sich leicht mit schwach grüner Fluoreszenz in Chloroform, Pyridin und Benzol; ferner ist sie gut löslich in Xylol.

Analyse: Stickstoff-Bestimmung.

7.37 mg: 0.343 ccm N, 20°/768 mm.
Ber. $C_{18}H_{17}ON$: N 5.32.
Gefunden : N 5.48.

Die isomeren Perchlorate der Dimethylaminobenzalverbindung.

a) Farbloses Perchlorat. Man gibt zu 0.1 g Substanz 5 ccm Eisessig und erwärmt kurze Zeit zum Sieden; dann gibt man ohne weiter zu erwärmen unter Schütteln 5 Tropfen 70%ige wäßr. Perchlorsäure hinzu. Es bildet sich ein violettstichiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit violetter Farbe auflöst. Aus der violetten Lösung erhält man beim Erkalten einen kristallinen, farblos-mattglänzenden Niederschlag, der abfiltriert und mit abs. Äther ausgewaschen wird.

Die Chlor-Bestimmung (Karbonat-Aufschluß und potentiometrische Titration) ergab folgende Werte:

0.1056 g: 2.89 ccm n/10 $AgNO_3$.
Ber. $C_{18}H_{17}ON \cdot HClO_4$: Cl 9.75.
Gefunden : Cl 9.70.

b) Violettes Perchlorat. Man erwärmt 0.1 g Dimethylaminobenzal-indanon in 0.5 ccm Eisessig 4-5 Minuten lang auf dem Wasserbade und gibt zu der noch warmen Lösung eine ebenfalls warme Lösung von 5 Tropfen 70%iger wäßriger Perchlorsäure in 1 ccm Eisessig unter Schütteln hinzu. In der nunmehr violetten Lösung bildet sich sofort ein violetter, kristalliner Niederschlag, der abfiltriert und mit abs. Äther ausgewaschen wird.

Die Chlor-Bestimmung (Karbonat-Aufschluß und potentiometrische Titration) ergab folgende Werte:

0,1062 g : 2,85 ccm n/10 $AgNO_3$.
Ber. $C_{18}H_{17}ON \cdot HClO_4$: Cl 9,75.
Gefunden : Cl 9,52.

6. Halochromie der Kondensationsprodukte.

	10 mg Substanz in 1 ccm konz. H_2SO_4.	10 mg Substanz in 1 ccm Eisessig + 3 Tropfen 70% $HClO_4$
Benzal-Indanon	tiefgrünstichig-gelb mit grünstichig-gelbem Ablauf	hellgrünstichig-gelb mit hellem Ablauf
o-Methoxybenzal-indanon	rot-orange mit rot-orangem Ablauf	orangefarben mit orangegelbem Ablauf
m-Methoxybenzal-indanon	orange-gelb mit grünstichig gelbem Ablauf	tiefgrünstichig-gelb mit grünstichig gelbem Ablauf
p-Methoxybenzal-indanon	rot-orange mit rot-orangem Ablauf	orangefarben mit orangegelbem Ablauf
p-Dimethylamino-benzal-indanon	hellgrünstichig-gelb mit hellgrünstichig-gelbem Ablauf	Die Lösung ist in der Wärme schön violett und wird beim Abkühlen farblos, nimmt aber beim Erwärmen wieder die violette Farbe an.

Lebenslauf.

Am 27. April 1910 wurde ich, Ernst Milz, als Sohn des Hauptlehrers Ernst Milz und seiner Ehefrau Barbara, geb. Zeitz, zu Pützchen geboren. Ich bin arischer Abstammung und kath. Konfession.

Mein Vater fiel 1917 in Flandern.

Ostern 1931 bestand ich die Reifeprüfung am Kaiser-Wilhelm-Realgymnasium zu Koblenz. Im Sommersemester 1931 belegte ich Chemie an der technischen Hochschule Darmstadt. Vom Wintersemester 1931/32 an studierte ich Chemie an der Universität Bonn, wo ich im Juni 1933 das 1. und im Mai 1935 das 2. Verbandsexamen ablegte.

Unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. c. h. P. Pfeiffer begann ich anschließend die vorliegende Arbeit, die ich im Februar 1937 zum Abschluß brachte.

Während meiner Studienzeit war ich ein Jahr lang als Werkstudent in verschiedenen Laboratorien der chemischen Industrie tätig. Vom Wintersemester 1935/36 an war ich Hilfsassistent in der anorganisch-analytischen Abteilung; seit dem 1. März 1937 bin ich Assistent am chemichen Institut der Universität Bonn.

Tag der mündlichen Prüfung am 25. Juni 1937.